

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 60-054998

(43)Date of publication of application : 29.03.1985

(51)Int.Cl. C30B 29/62
C30B 29/02
// C01B 31/02
D01F 9/12

(21)Application number : 58-162606

(71)Applicant : NIKKISO CO LTD

(22)Date of filing : 06.09.1983

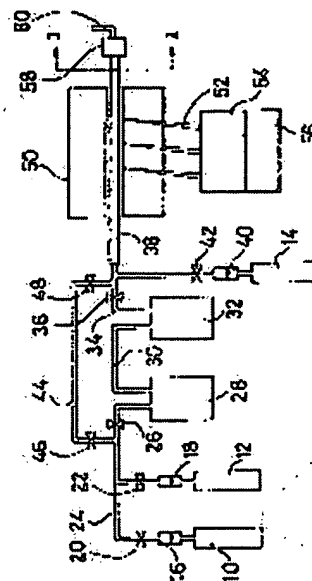
(72)Inventor : ARAKAWA KOHEI

(54) PRODUCTION OF CARBON FIBER GROWN IN VAPOR PHASE

(57)Abstract:

PURPOSE: A carrier gas containing a carbon compound and an organotransition metal compound is heated to achieve high-efficiency production of carbon fibers by the vapor-phase growth process.

CONSTITUTION: N₂ gas from a bomb 12 is sent through the by-pass 44 to the reactor tube 38 and its inside is replaced with N₂ gas by purging. Then, H₂ gas, as a carrier gas, is sent from the bomb 10 to the generator containing a carbon compound such as benzene 28 and the other generator containing an organotransition metal compound such as ferrocene 32. Then, the resultant carrier gas is combined with hydrogen sulfide gas from the bomb 14, then heated in an electric furnace at 600W1,300°C to effect the vapor-phase growth of carbon fibers.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of

⑩ 日本国特許庁(JP)

特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 昭60-54998

⑪ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和60年(1985)3月29日

C 30 B 29/62
 29/02
 // C 01 B 31/02
 D 01 F 9/12

6542-4G
 6542-4G
 7344-4G
 7211-4L

審査請求 未請求 発明の数 2 (全8頁)

⑭ 発明の名称 気相成長炭素繊維の製造方法

⑮ 特 願 昭58-162606

⑯ 出 願 昭58(1983)9月6日

⑰ 発 明 者 荒 川 公 平 東京都渋谷区恵比寿3丁目43番2号 日機装株式会社内

⑱ 出 願 人 日 機 装 株 式 会 社 東京都渋谷区恵比寿3丁目43番2号

⑲ 代 理 人 弁 理 士 浜 田 治 雄

明 細 書

1. 発明の名称

気相成長炭素繊維の製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 炭素化合物のガスと有機遷移金属化合物のガスとキャリアガスとの混合ガスを加熱することを特徴とする気相成長炭素繊維の製造方法。

(2) 混合ガスの加熱は600℃乃至1300℃である特許請求の範囲第1項記載の気相成長炭素繊維の製造方法。

(3) 有機遷移金属化合物のガスとキャリアガスとの混合ガスを加熱することを特徴とする気相成長炭素繊維の製造方法。

(4) 混合ガスの加熱は600℃乃至1300℃である特許請求の範囲第3項記載の気相成長炭素繊維の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

〔発明の属する技術分野〕

本発明は、気相中で炭素繊維を製造する方法

に関し、更に詳細には、炭素供給源としての炭素化合物のガスと触媒並びに炭素供給源を兼ねる有機遷移金属化合物とキャリアガスとの混合ガスを600℃から1300℃の範囲で加熱することを特徴とする気相成長炭素繊維の製造方法に関する。

〔従来技術とその問題点〕

気相成長炭素繊維は、高強度、高弾性、高導電性、高耐食性、高生体適合性などの優れた特性を有し、特に機械的特性を例にとれば、すでに商品化されているPAN系炭素繊維、ピッチ系炭素繊維、レーヨン系炭素繊維性能を遙かに凌駕するものであり、理想的素材と言える。

従来、気相成長炭素繊維は、電気炉内にアルミナなどの磁器、黒鉛などの基板を置き、これに炭素成長核、鉄、ニッケルなどの超微粒子触媒を形成せしめ、この上にベンゼンなどの炭化水素のガスと水素、キャリアガスの混合ガスを導入し、1010℃～1300℃の温度下に炭化水素を分解せしめることにより、基板上に炭素

繊維を成長させる方法知られている。

基板上に上記炭素成長核、超微粒子触媒を形成させる方法は、基板に、鉄、ニッケルまたはそれらの合金の100 Å程度の超微粒子を懸濁させたアルコール懸濁液をスプレーするかまたは塗布して乾燥することである。また、前記懸濁液に代えて硝酸鉄水溶液を基板に塗布して乾燥させてもよい。次いで、前記基板を電気炉内の反応管に入れ、ベンゼンや水素を加えて1100℃～1300℃に加熱すれば、還元と成長が進行する。

しかし、このような方法では、①基板表面の微妙な温度ムラや、周囲の繊維の密生度によつて長さの不均一が起り易いこと、また②炭素の供給源としてのガスが反応によつて消費されることにより反応管の入口に近い所と出口に近い所で繊維径が相当異なること、③基板表面でのみ生成が行なわれるため、反応管の中心部分は反応に関与せず収率が悪いこと、④超微粒子の基板への分散、還元、成長、次いで繊維の取出

しという独立した工程を必要とするプロセスがあるため、連続製造が不可能であり、従つて生産性が悪いなどの問題点を有する。そのため、コスト面において、すでに商品化されているPAN系炭素繊維、ピッチ系炭素繊維、レーヨン系炭素繊維に對抗することは、特殊な用途を除いて不可能と見える。

〔発明の目的〕

それ故、この発明の一般的な目的は、上述の問題点を除去し、生産性を高めることのできる気相成長炭素繊維の連続製造方法を提供することにある。

本発明の別の目的は、気相成長炭素繊維の需要を大幅に伸し、気相成長炭素繊維が炭素繊維の主役を占めることを可能にすることである。

〔発明の要点〕

この目的を達成するため、この発明に係る気相成長炭素繊維の製造方法は、炭素化合物のガスと有機遷移金属化合物のガスとキャリアガスとの混合ガスを加熱することを特徴とする。

また、別法として、有機遷移金属化合物のガスとキャリアガスとの混合ガスを加熱することを特徴とする。

本発明における炭素供給源としての炭素化合物とは、有機鎖式化合物または有機環式化合物からなる有機化合物全般が対象となるが、特に高い収率を得るには脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素である。しかし、炭化水素化合物以外に窒素、酸素、硫黄、弗素、塩素、臭素、沃素、磷、砒素の内の一種類以上の元素を含むものも使用できる。これらの元素は含まない方が良好であるが、特に硫黄については問題が少ないため、炭素と水素と硫黄との組合せからなる場合には好適である。具体的な個々の化合物の例を挙げると、メタン、エタン等のアルカン化合物、エチレン、ブタジエン等のアルケン化合物、アセチレン等のアルキン化合物、ベンゼン、トルエン、スチレン等のアリアル炭化水素化合物、インデン、ナフタリン、フェナントレン等の縮合環を有する芳香族炭化水素、シクロプロパン、

シクロヘキサン等のシクロパラフィン化合物、シクロペンテン、シクロヘキセン等のシクロオレフィン化合物、ステロイド等の縮合環を有する脂環式炭化水素化合物、メチルチオール、メチルエチルスルフィド、ジメチルチオエトン等の含硫脂肪族化合物、フェニルチオール、ジフェニルスルフィド等の含硫芳香族化合物、ベンゾチオフェン、チオフェン等の含硫複素環式化合物等である。また、以上の化合物の2種以上を混合した混合物を使用することも可能である。

本発明におけるガスとは、純ガス体以外にガス体に固体または液体の微粒子を包含する煙霧質も含める広義のガス体を意味するものとする。

キャリアガスとしては、周期律表0族のアルゴン、ヘリウム等の希ガスおよび水素、窒素またはこれらの混合ガスの中から選択されるガスを主体とし、水素ガスが最も好ましい。主体とするという意味は、上記以外に他のガスを含むことが許されることを意味し、その割合はキャリアガス成分中20%以内である。この種の少

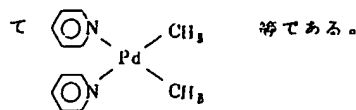
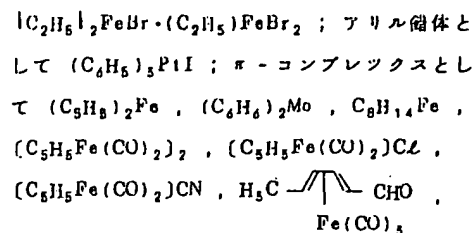
世成分ガスとしては、素および／もしくは

本発明の方法を具体的に説明すると、炭素化合物のガスと有機遷移金属化合物のガスと0～20%の少量ガスを含むキャリアガスとの混合物を好ましくは600℃～1300℃、更に好適には1050℃～1200℃に加熱する。炭素化合物、有機遷移金属化合物がガス状ならばそのまま、液体または固体の場合は加熱蒸発または昇華させて得られるガスを使用し、炭素化合物のガスおよび有機遷移金属化合物のガスの全混合ガスに占める割合は、好ましくは各々0～40%、0.01～40%、さらに好ましくは各々0.5～10%、0.05～10%である。ここで炭素化合物の濃度が0でも良いのは、有機遷移金属化合物中に十分な炭素を含有している場合は、必ずしも炭素化合物のガスを必要としないという意味である。混合ガスの加熱方法としては電気炉による方法が便利である。

- 9 -

周期律表の族に属するもの、その内で特に鉄、

アルキル金属として $(C_4H_9)_4Ti$, $CH_2 =$



物のガスとを反応炉内で同時に熱分解させる方法であるが、この方法により炭素繊維が得られたという事実から判断し、有機金属化合物の熱分解によつて遊離した金属原子が衝突を繰り返して一部触媒として機能しうる程度の金属の超微粒子に成長し、その超微粒子を触媒として炭素繊維が生成したものと判断する。

- 10 -

入ると直ちに焼結し、効果を發揮できないような大きな粒子になること、第三に超微粒子は表面エネルギーが高いため非常に活性で、酸化鉄の状態にあるため還元の必要性があるが、炭素供給化合物のガスと共存すると、還元前に炭素の表面沈着が起り実質的に触媒として機能しなくなる等の理由で使用不可能である。硝酸鉄や硫酸第一鉄の場合蒸気を得ることが容易でなく、鉄のように超微粒子を作成する方法が考えられるが、超微粒子にすると鉄の場合と同様の問題に直面し、使用不可能となる。

有機金属化合物を使用し、それを蒸発して気相中で金属触媒を作成するという新しい手法によつて、従来の触媒の基板への分散と還元という2つの操作の省略を可能としたもので、すなわち気相中で炭素源としての炭素化合物のガスと触媒源としての有機遷移金属化合物のガスとを熱分解することにより、触媒と炭素繊維を連続的に生成させることが可能となつた。

本発明によれば、従来のように反応が基板表

-11-

面をランダムに充填する複合材料という用途を検討した場合、高強度高弾性でアスペクト比100~200が好ましいということが言われており、本発明がアスペクト比を自由にコントロール可能であり、特にアスペクト比100~200は極めて容易に作成でき、気相成長炭素繊維の高強度高弾性という機械的特性を有するという点で複合材料には理想的素材と言える。
〔発明の実施例〕

次に、この発明に係る気相成長炭素繊維の製造方法の好適な実施例につき添付図面を参照しながら以下詳細に説明する。

まず、本発明における気相成長炭素繊維を製造するために使用した装置につき、その概略を示せば、第1図および第2図に示す通りである。

第1図において、参照符号10、12、14はガスポンベを示し、それぞれポンベ10には高純度水素ガス、ポンベ12には窒素ガス、ポンベ14には硫化水素ガスが充填される。ポンベ10、12は、それぞれ流量計16、18および

-13-

面だけでなく、わたっているため高収率が得られ、気相中で生成している炭素繊維は、浮遊運動をしているため各繊維は平均的に同一の条件で生成していると考えてよく、生成炭素繊維はアスペクト比の均一なものが得られ、また本発明によれば装置の大きさや、ガスの線速度、電気炉の温度を制御することによりアスペクト比を変えることが容易である。実験によると、1100℃以下では主として長さ成長が起り、1100℃を超える温度では径の成長速度が目立つてくる。また、長さの成長範囲においては、生成する炭素繊維の長さが混合ガスの炉内の滞留時間にほぼ比例するため、1100℃以下の加熱炉と1100℃以上の加熱炉を直列につなぐことによつて希望する程、長さの炭素繊維を連続的に生成することが可能である。特に従来の炭素繊維からは得ることのできなかつた長さ0.2μ~2000μ、径0.05μ~10μの範囲のアスペクト比一定の短い炭素繊維を高収率で連続的に製造することが可能である。また短繊維

-12-

びバルブ20、22を介してステンレスパイプ24に接続されている。このパイプ24は、バルブ26を介してベンゼンを充填した原料ガス発生器28に連通している。また、この原料ガス発生器28からステンレスパイプ30が導出され、このパイプ30はフエロセンを充填したガス発生器32に連通している。さらにこのガス発生器32からステンレスパイプ34が導出され、このパイプ34はバルブ36を介して反応管38に連通している。しかるに、この反応管38に連通する前記パイプ34の一部に、前記ポンベ14が流量計40およびバルブ42を介して接続されている。なお、前述したパイプ24からバルブ26より両ガス発生器28、32およびバルブ36を介して反応管38に接続されるパイプ34に至る系に対し、ステンレスバイパスパイプ44をそれぞれバルブ46、48を介して接続する。

反応管38は、例えば内径22mm、長さ1000mmの石英管で構成し、その長さ約600mmに直

-520-

-14-

つてこれを電気炉50内に設置する。この電気炉50の温度は、熱電対52と3回路PID温度制御器54とからなる制御系で制御し、この温度は温度記録計56で記録するよう構成する。そして、前記反応管38の終端部にはステンレス繊維フィルタ58を介して排気パイプ60を連通する。

このように構成した装置は、運転に際し、最初ポンペ12から供給される酸素ガスをパイプパイプ44を介して反応管38に供給し、反応管38内部を酸素ガスで置換して爆発の危険を防止する。次いで、ポンペ10より水素ガスを両ガス発生器28、32に順次供給して水素-ベンゼン-フェロセンの混合ガスとなし、これをさらに硫化水素と混合して反応管38に導入し、電気炉50の作用下に反応管38内に予め収納した触媒に対し炭素繊維の気相成長が行われ、得られた炭素繊維はステンレス繊維フィルタ58に捕集される。

第2図は、第1図に示す装置にさらに付加し

-15-

純度水素ガス、ポンペ14に硫化水素ガス、原料ガス発生器28にベンゼン、有機金属化合物のガス発生器32にフェロセンを入れて、先づ原料ガス発生器28と有機金属化合物のガス発生器32を加熱してベンゼンとフェロセンのガスを生成させ、バルブ20、42を調節して流量計16、40により所定流量の水素、硫化水素を流す。水素ガスはステンレスパイプ24よりバルブ26を経て原料ガス発生器28に入り、ベンゼンガスと混合されてステンレスパイプ30を経て有機金属化合物のガス発生器32に入り、ここにて水素-ベンゼン-フェロセンの混合ガスを生成し、ステンレスパイプ34よりバルブ36を経て硫化水素と混合されて反応管38に入る。ベンゼンやフェロセンがパイプ内に凝縮しないようにステンレスパイプ30は200℃に加熱した。混合ガスの組成は水素：硫化水素：ベンゼン：フェロセン=9.10：2.7：1.8：4.5、総流量は200℃で176ml/分～352ml/分の範囲で変化させた。電気炉50

得る装置を示す。すなわち、第2図において、参照符号62は第2の反応管を示し、この第2の反応管62は内径85mm、長さ約1700mmの石英管で構成し、第1図に示す第1の反応管38に直結したものである。この場合、第2の反応管62の入口部に対し、アセチレンガスをさらに混合し得るよう構成する。このため、アセチレンガスを充填したガスポンペ64を設け、このポンペを流量計66およびバルブ68を介して前記反応管62の入口部に設けた検部材70に接続する。また、第2の反応管62は、第1の反応管38と同様に、電気炉72、熱電対74、3回路PID温度制御器76、温度記録計78、ステンレス繊維フィルタ80および排気パイプ82を設ける。なお、この場合、第1の反応管38に対しては、ステンレス繊維フィルタ58および排気パイプ60が省略されることは勿論である。

実施例1

第1図に示す装置において、ポンペ10に高

-16-

は1080℃の温度に設定した。反応管38の内部の温度分布を調べたところ、均熱帯はパイプの中央付近300mmであつた。混合ガスは連続的に供給され、反応管38内で連続的に熱分解し、触媒と気相成長炭素繊維が連続的に生成する。生成した気相成長炭素繊維はステンレス繊維フィルタ58で捕集し重量増加分より収率を計算した。また、炭素繊維の径、長さについては顕微鏡で観察した。結果を第1表に示す。表中停留時間は反応管38の300mmの均熱帯を通過する時間として求めた。

表 1

	(1)	(2)	(3)
総流量 (ml/分)	176	264	352
停留時間 (秒)	0.23	0.15	0.11
収 率 (%)	3.8	2.2	1.6
径 (μ)	0.1	0.1	0.1
長 さ (μ)	11.0	6.3	4.5

-17-

-521-

-18-

第1表より長さ(μ)は停留時間に比例することが示される。

実施例2

第2図に示す装置により、実施例1で生成した炭素繊維を1160℃に加熱した第2の反応管62で更に径のコントロールを行った。反応管62の1160℃における均熱帯は300mmであつた。第1の反応では炭素供給量が少なかったため、第2図のポンプ64よりアセチレンガスを標準状態で10ml/分送つた。そのときの結果を第2表に示す。

表 2

	第1の炉	第1+第2の炉
径×長さ(μ)	0.10×11.0	0.17×11.0
径×長さ(μ)	0.10×4.5	0.20×4.6

第2表より、第2の炉では径のみが成長したことが示される。

-19-

実施例6

混合ガスとして水素：チオフェン：
 $C_{10}H_{10}Br_2Zr = 9.2.0 : 6.1 : 4.3$ 、総流量
120ml/分(25℃換算)、電気炉温度
1080℃の条件で実施し、収率0.1%以下、
炭素繊維(径×長さ)0.07μ×1.3μの気相成
長炭素繊維が得られた。

実施例7

混合ガスとして水素：ベンゼン： $C_{10}H_{10}V$
 $= 9.3.0 : 3.1 : 3.9$ 、総流量110ml/分(25
℃換算)、電気炉温度1080℃の条件で実施
し、収率0.7%、炭素繊維(径×長さ)0.1μ
×2.5μの気相成長炭素繊維が得られた。

実施例8

混合ガスとして水素：アセチレン： $(C_6H_6)_2Mo$
 $= 9.1.0 : 5.3 : 3.7$ 、総流量113ml/分(25
℃換算)、電気炉温度1070℃の条件で実施
し、収率0.3%、炭素繊維(径×長さ)0.05
μ×0.5μの気相成長炭素繊維が得られた。

実施例3

混合ガスとして水素：アセチレン： $(C_5H_5)_2Ni$
 $= 9.1.0 : 5.3 : 3.7$ 、総流量110ml/分
(25℃換算)、電気炉温度1080℃の条件で
実施し、収率1.3%、炭素繊維(径×長さ)
0.15μ×3μの気相成長炭素繊維が得られた。

実施例4

混合ガスとして水素：ベンゾチオフェン：
 $(C_5H_5Fe(CO)_2)_2 = 9.2.4 : 3.4 : 4.2$ 、総
流量108ml/分(25℃換算)、電気炉温度
1065℃の条件で実施し、収率1.0%、炭素
繊維(径×長さ)0.1μ×1.0μの気相成長炭
素繊維が得られた。

実施例5

混合ガスとしてアルゴン： $CH_4 : C_6H_6 : C_6H_{10}O$
 $= 9.0.9 : 6.1 : 3.0$ 、総流量110ml/分(25
℃換算)、電気炉温度1065℃の条件で実施
し、収率0.1%、炭素繊維(径×長さ)0.05μ
×1.0μの気相成長炭素繊維が得られた。

-20-

実施例9

混合ガスとして水素： $C_{10}H_{10} : (C_5H_5)_2ReH$
 $= 9.4.4 : 1.9 : 3.7$ 、総流量106ml/分(25
℃換算)、電気炉温度1090℃の条件で実施
し、収率0.1%以下、炭素繊維(径×長さ)
0.05μ×0.5μの気相成長炭素繊維が得られた。

実施例10

混合ガスとして水素：硫化水素： $(C_5H_5)_2Fe$
 $= 9.1.8 : 3.0 : 5.2$ 、総流量109ml/分(25
℃換算)、電気炉温度1065℃の条件で実施
し、収率2.0%、炭素繊維(径×長さ)0.1μ
×9μの気相成長炭素繊維が得られた。

4. 図面の簡単な説明

第1図は気相成長炭素繊維の製造に使用した
実験装置の系統図、第2図は第1図の装置に接
続する第2の気相成長炭素繊維の製造に使用し
た実験装置の系統図である。

10,12,14,64 ... ガスポンプ

16,18,40,66 ... 流量計

-21-

-22-

20, 22, 26, 36, 42, 44, 46, 48 ... バルブ
 24, 30, 34, 44 ... ステンレスパイプ
 28, 32 ... ガス発生器 38 ... 反応管 (第1)
 50, 72 ... 電気炉 52, 74 ... 熱電対
 54, 76 ... 3回路PID温度制御器
 56, 78 ... 温度記録計
 58, 80 ... ステンレス繊維フィルタ
 60, 82 ... 排気パイプ
 62 ... 反応管 (第2)

特許出願人 日機装株式会社
 出願人代理人 弁理士 浜田 治

-23-

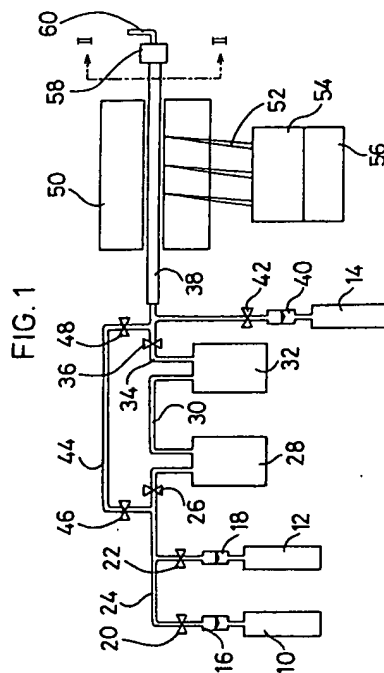
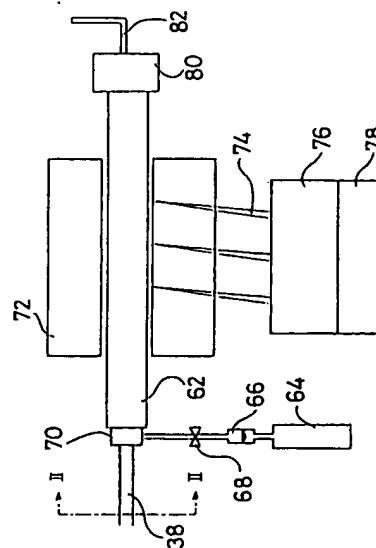


FIG. 2



手 続 記 録 簿 (自発)

補 正 書

昭和58年10月/3日

特許庁長官 若 杉 和 夫 殿

1. 事件の表示

昭和58年 特許願 第162606号

2. 発明の名称

気相成長炭素繊維の製造方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 東京都渋谷区恵比寿3丁目4番2号

名称 日機装株式会社

代表者 青 桂 二 郎

4. 代 理 人

郵便番号 107

住所 東京都港区北青山2丁目7番22号鈴木ビル
電話 東京 (404) 5768・5769番
(郵送先: 東京都港区赤坂郵便局私箱第75号)

氏名 (6401) 弁理士 浜 田 治 雄

5. 補正の対象

(1) 明細書の発明の詳細な説明の欄。

6. 補正の内容

(1) 別紙記載の通り。

1. 明細書第2頁第16行

「炭素成長核、」を削除します。

2. 同 第2頁第18行

「水素、キヤリヤガスの」を

「水素ガス等のキヤリヤガスとの」と補正します。

3. 同 第3頁第2行

「上記炭素成長核、」を削除します。

4. 同 第3頁第10行

「1100℃」を「1010℃」と補正します。

5. 同 第7頁第13行

「キレート型化合物」の次に

「、鉄カルボニル」を加入します。

6. 同 第8頁第7行

「アリル錯体」を「アリル金属」と補正します。

7. 同 第8頁下から第2行

「等である。」の前に

「 $\text{Fe}(\text{CO})_5$, $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ 」を加入します。

特許出願人 日 機 装 株 式 会 社

出願人代理人 弁理士 浜 田 治 雄

1

補 正 書

手 続 記 録 簿 (自発)

昭和59年 3月 / 日

特許庁長官 若 杉 和 夫 殿

1. 事件の表示

昭和58年 特許願 第162606号

2. 発明の名称

気相成長炭素繊維の製造方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 東京都渋谷区恵比寿3丁目4番2号

名称 日機装株式会社

代表者 青 桂 二 郎

4. 代 理 人

郵便番号 107

住所 東京都港区北青山2丁目7番22号鈴木ビル
電話 東京 (404) 5768・5769番
(郵送先: 東京都港区赤坂郵便局私箱第75号)

氏名 (6401) 弁理士 浜 田 治 雄

5. 補正の対象

(1) 明細書の発明の詳細な説明の欄。

6. 補正の内容

(1) 別紙記載の通り。

1. 明細書第8頁第9行

「 $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{Fe}$ 」を「 $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{Fe}$ 」と補正します。

特許出願人 日 機 装 株 式 会 社

出願人代理人 弁理士 浜 田 治 雄